

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公告

特許公報

昭53-14513

⑪Int.Cl.²

識別記号 ⑫日本分類

庁内整理番号 ⑬公告 昭和53年(1978)5月18日

C 01 B 1/00
B 01 D 53/16
B 01 J 1/0014 C 0
13(7) B 011
13(9) F 2
13(7) B 616579-41
7404-4A
6939-4A
7404-4A

発明の数 1

(全 3 頁)

1

2

⑭水素の輸送方法

⑮特 願 昭50-12703

⑯出 願 昭50(1975)1月29日

公 開 昭51-87191

⑰昭51(1976)7月30日

⑱発 明 者 木藤 晃

神戸市東灘区湊森台2の11湊森
団地11-303

同 佐野 寛

豊中市待兼山町13の10

⑲出 願 人 工業技術院長

⑳指定代理人 椎原庸

㉑特許請求の範囲

1 水素放出性物質から水素を放出させ、その際副生する水素担持可能な物質に水素を担持せしめ之から水素を再放出させるサイクルを繰り返して水素の輸送を行うに当り、上記水素放出性物質として第2級アルコールを使用し水素担持可能な物質として上記第2級アルコールからのケトンを用いることを特徴とする水素の輸送方法。

発明の詳細な説明

本発明は、有機物を担体として水素を輸送する方法に関するものである。

水素は気体としてあまりにも体積が大きく取扱方法が不便であるため、水素を金属または合金と反応させて固体の金属又は合金の水素化物にして、輸送しようとする試みがなされている。この目的に用いられる金属としては、チタン、マグネシウム、ニオブ、ジルコニウム、ランタンなどがあり、合金としては、チタン-鉄、ランタン-ニッケル、ランタン-コバルト、マグネシウム-銅、バナジウム-ニオブなどが知られている。これら金属または合金は、水素中で加圧、加熱して水素化物を作り、固体状として水素を輸送するものである。しかし、金属又は合金の水素化物は、水素

圧と温度の関係からできるだけ低い温度で作られなければならない、また容易に水素を放出するような適当な金属または最適組成の合金を見出すことも容易でない。また使用する金属の原子量が大いいため水素発生量に対して金属水素化物の重量が大きくなり、輸送上の負担が大きくなる。また水素を再放出するための加熱においても、金属の加熱は、均一に加熱することが技術的に困難で、部分的加熱は場合によつては組成の変化をきたし、金属水素化物→水素放出→金属水素化物のサイクルの寿命が短縮されるおそれがある。

かかる見地より水素の輸送のための担体としては、輸送に便するため重量当りの水素発生量が大きく、一方水素放出に際しても均一に加熱することの出来る有機化合物が望ましい。そして斯かる有機化合物として第2級アルコールが最適であることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は水素放出性物質から水素を放出させ、その際副生する水素担持可能な物質に水素を担持せしめ之から水素を再放出させるサイクルを繰り返して水素の輸送を行うに当り、上記水素放出性物質として第2級アルコールを使用し水素担持可能な物質として上記第2級アルコールからのケトンを用いることを特徴とする水素の輸送方法に係るものである。

本発明を従来の方法と比較する。まず水素1モルを保持するための重量及び体積を比べると第1表のようになる。

金属又は合金の水素化物は、実際上貯蔵用として圧力容器を使用するから上記の表の値より2〜3倍重くなり、その点だけでも第2級アルコールを用いる方がはるかに有利となる。

次に第2級アルコールを担体に用いる場合、常圧で貯蔵、輸送を行なうことができ、計量、集荷、分割販売など取扱が容易であり、また液状として取り扱えるので水素放出のための均一な加熱が容易である。

3

4

第 1 表

水素担持物質	重 量(g)	体 積(ℓ)
液体水素 (容器なし)	2	0.03
イソプロピル アルコール	60	0.075
ブタノール-2	74	0.085
TiH ₂	50	0.023
VH _{0.8}	129.5	0.013
ZrH ₂	93	0.017
LaH ₃	95	0.017
LaNi ₅ H ₆	146	0.016
ボンベ水素	150	0.16~0.2
常圧水素ガス (容器なし)	2	22.4

さらに第2級アルコールは金属や合金の水素化物よりもはるかに廉価である。

これらの種々の特長は、金属または合金の水素化物には見られず、第2級アルコールを担体を用いることの有利性を示している。

本発明においては水素担持物質として第2級アルコールを用いることを必須とする。第2級アルコールを用いて水素放出反応を行えば、容易に高収率で水素を収得することが出来、後に相当するケトンが生成する。また該ケトンに水素を反応させると、同様に容易に高収率でもとの第2級アルコールに戻すことができる。これに対して、第1級アルコールを用いて水素放出反応を行なえばアルデヒドが生成するが、この場合炭素数の少い第1級アルコールを使用するとガス状のアルデヒドが生成して水素との分離が困難となり、そのためこのアルデヒドをもとの第1級アルコールに戻すことが出来ない。一方、炭素数の多い第1級アルコールを使用すると水素放出反応の温度が高くなり、水素の収率も低下する。またアルデヒドをもとの第1級アルコールに戻す反応も低収率である。かかる理由により第1級アルコールを用いるのは好ましくない。また第3級アルコールは、容易に放出することのできる水素を分子中に持つていないため、水素の輸送には適当でない。

本発明で用いられる第2級アルコールとしては例えばイソプロピルアルコール、ブタノール-2、ペンタノール-2、ヘキサノール-2、ヘプタノール-2、オクタノール-2、ペンタノール-3、

ヘキサノール-3、ヘプタノール-3、4-メチルペンタノール-2、3-エチルペンタノール-2、4,4-ジメチルペンタノール-2、3-メチルヘプタノール-2、ボルネオールなどをその代
5 表例として挙げる事ができる。固体の第2級アルコールを用いる場合は融点以上に加熱して液体状にするか又は溶媒に溶かして溶液状で水素放出反応を行うのが好ましい。

次に本発明の実施手順について説明する。まず
10 第2級アルコールより水素を放出させる反応はたとえば脱水素触媒を充填した反応管を加熱して、この中を第2級アルコールを通す気相反応或いは溶媒に第2級アルコールを溶かして行なう液相反応等により行なわれる。生成した水素は反応係より容易に分離される。この反応に用いられる触媒としては例えば還元銅、ニッケル、コバルト、鉄、銀、白金、パラジウム、酸化クロム、酸化銅-重クロム酸ソーダ、銅-クロマイト、鉄-クロム、アルミナ-酸化鉄、ラネーニッケルなどが挙げられる。反応温度はたとえば還元銅または銅-クロマイトを用いてイソプロピルアルコールから水素を放出させるときは、300~325℃、酸化クロムを用いて第2級アルコールから水素を得るときは、400~600℃の反応温度が有利に用いられる。(気相中の反応)一方、ラネーニッケルを用いて炭素数4から9までの第2級アルコールから水素を得る時の反応またはキシレン中で酸化銅-重クロム酸ソーダ触媒を用いてボルネオールから水素と樟脳を生成する時のような液相中の反応は170~200℃の反応温度が用いられる。
25 上記水素生成反応の際に同時に生成するケトンがアセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトンのような低級ケトンの場合は、冷却管中を通すと容易に凝縮して回収される。又メチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、メチル-n-ヘプチルケトンのような炭素数の多いケトンは室温で液体となり容易に回収される。また、ボルネオールなど高沸点物質からのケトンは、水素放出後そのまま液として残留、分
40 離される。

次に回収されたケトンに水素を添加してもとの第2級アルコールを得る反応は該ケトンを必要に応じて溶媒とともに反応容器に入れ水素化触媒の存在下、加圧、加熱することにより容易に行なり

5

ことができる。この水素化反応に用いられる触媒としては例えば酸化白金、ニッケル、銅-クロマイト、銅-酸化アルミニウム、ラネーニッケル等が挙げられる。反応条件は例えば、アセトンの還元の際、銅-クロマイト触媒を用いる時は、100 5
〜150気圧、150℃が適当で、またラネーニッケル触媒を用いる時は、1〜3気圧で室温で水素化反応を行なうことができる。生成した第2級アルコールは触媒を分離してサイクルに戻すことができる。

固体の第2級アルコール例えばボルネオールでは、気相中で水素の分離反応を行なうよりも、トルエンまたはキシレンの溶媒に溶かして溶液とし、水素の放出反応を行なうのが好ましい。生成したケトン、溶液中に残るため、引き続きその溶液中で水素と反応を行なわせることによつて、もとの第2級アルコールに戻すことができる。

本発明に用いられる第2級アルコールの水素放出反応の温度、および水素放出後水素化反応を行なう時の温度が低いことおよび有機物を担体として用いることによつて水素を液体状で且つ単位重量当り効率よく輸送できることが本発明の有利な点である。またこれらの反応に用いられる触媒は、例えば還元銅、銅-クロマイトなどの廉価で容易に入手しやすいことであることも本発明の有利な 25
点である。

以下に本発明の実施例を挙げる。

実施例 1

イソプロピルアルコール100gを325℃に加熱した還元銅上を29.3g/hrの流速で通す。30
ガス状の反応生成物を冷却すると、粗アセトン91.1gが液体として得られ同時に水素ガスは36.0ℓ、88.3%の収率で得られた。

6

この粗アセトン91.1gに銅-クロマイト触媒を加え温度150℃、水素圧100〜150気圧で42分間、水素を反応させると94.3g(100%収率)の粗イソプロピルアルコールが得られた。さらにこのイソプロピルアルコールをくり返し前記と同一操作をおこない水素の放出、再生のサイクルをおこなつても同様な成績をあげ性能の低下はみられなかつた。

実施例 2

10 100gのブタノール-2を300〜325℃に加熱した銅-クロマイト触媒上を34.5g/hrの流速で通過させると水素ガス20.9ℓが得られた。これは理論量の63.9%に相当する。一方、66.3gのメチルエチルケトンが68%の転化率 15
で得られた。

このメチルエチルケトンを実施例1の操作と同様に水素化反応を行ないブタノール-2を再生し、サイクルを行なつた。

実施例 3

20 ボルネオール100g、キシレン30gの溶液に、酸化銅と重クロム酸ソーダ2水和物を2:1に混じた触媒0.5gを加えて170〜200℃に3時間加熱すると水素が15.6ℓ得られた。これは98%収率に相当する。一方粗樟脳95.2gが96.5%収率で得られた。

この粗樟脳95.2gにシクロヘキサン57.1g、ラネーニッケル0.1gを加え、温度140-170℃に1時間、圧力4気圧で水素と反応させるとボルネオール94.5gが98%収率で得られた。

さらにこのボルネオールをくり返し前記と同一操作をおこない水素を放出、再生のサイクルをおこなつても同様な成績をあげることが出来た。